

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-164359

(43)Date of publication of application : 16.06.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

C09K 11/06

C23C 28/00

H01L 33/00

H05B 33/22

(21)Application number : 10-334659

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 25.11.1998

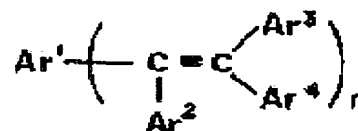
(72)Inventor : KAWAMURA HISAYUKI  
HOSOKAWA CHISHIO

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide high emitted light luminance with application of low voltage by composing an electron injection layer of the inorganic compound, and including the organic luminescent material having a specified electron mobility and a specified hole mobility in the organic luminescent layer.

SOLUTION: A positive electrode layer, an organic luminescent layer, an electron injection layer and a negative electrode layer are laminated in order on a substrate so as to form an organic EL element. The electron injection layer is composed of the inorganic compound (Li<sub>2</sub>O, CaO, LiF, CaF<sub>2</sub> or the like), and the organic luminescent layer includes the organic luminescent material having electron mobility ( $\mu_e$ ) and hole mobility ( $\mu_h$ ) satisfying an expression  $\mu_e \geq 1 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/V.s,  $\mu_h \geq \mu_e$ . The organic luminescent layer includes at least one of the aromatic compound having a styryl group expressed with a formula [Ar<sup>1</sup> means an aromatic group having 6-40 carbon, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup> respectively means a hydrogen atom or an aromatic group having 6-40 carbon, and at least one of Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup> is an aromatic group, and the number of condensation (n) is an integer 1-6].



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-164359

(P2000-164359A)

(43) 公開日 平成12年6月16日 (2000.6.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	メモト (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 1 5	C 0 9 K 11/06	6 1 5 4 K 0 4 4
	6 2 0		6 2 0
	6 3 5		6 3 5
	6 4 5		6 4 5

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-334659

(22) 出願日 平成10年11月25日 (1998. 11. 25)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 川村 久幸

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平

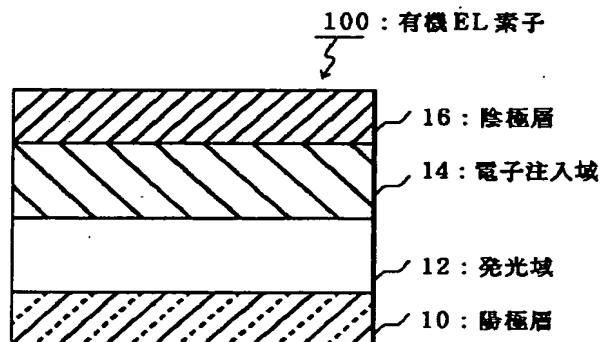
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

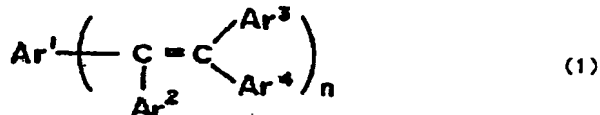
【課題】 無機化合物から構成された電子注入層を備えた場合でも、駆動電圧が低く、しかも発光輝度が高い有機EL素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも陽極層、有機発光層、電子注入層および陰極層を順次に積層した構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、電子注入層を無機化合物から構成するとともに、有機発光層に、電子移動度 ( $\mu_e$ ) および正孔移動度 ( $\mu_h$ ) について、下記条件 (1) および (2) を満足する有機発光材料を含む。

(1)  $\mu_e \geq 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ (2)  $\mu_h > \mu_e > \mu_h / 1000$ 

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも陽極層、有機発光層、電子注入層および陰極層を順次に積層した構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記電子注入層を無機化合物から構成するとともに、前記有機発光層に、電子移動度 ( $\mu_e$ ) および正孔移動度 ( $\mu_h$ ) について、下記条件 (1) および (2) を満足する有機発光材料を含むことを特徴とする有機エレクト\*



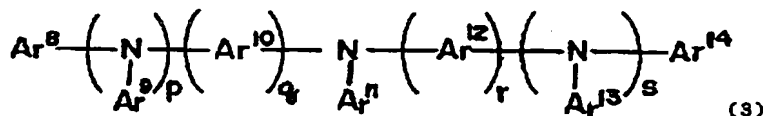
【一般式 (1) 中、 $\text{Ar}^1$  は、炭素数が 6~40 の芳香族基であり、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、および  $\text{Ar}^4$  は、それぞれ水素原子または炭素数が 6~40 の芳香族基であり、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ 、および  $\text{Ar}^4$  の少なくとも一つは芳香族基であり、縮合数  $n$  は、1~6 の整数である。】

【化2】



20

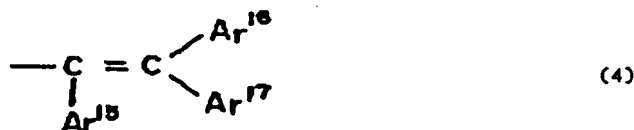
※



【一般式 (3) 中、 $\text{Ar}^8$  および  $\text{Ar}^{14}$  は、炭素数が 6~40 の芳香族基であり、 $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{11}$  は、それぞれ水素原子または炭素数が 6~40 の芳香族基であり、 $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{14}$  の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数  $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$  は、それぞれ 0 または 1 である。】

30

★



【一般式 (4) 中、 $\text{Ar}^{15}$ 、 $\text{Ar}^{16}$ 、および  $\text{Ar}^{17}$  は、それぞれ水素原子または炭素数が 6~40 の芳香族基である。】

【請求項4】 請求項1~3のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記無機化合物が、微結晶または非晶質の絶縁性薄膜であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子とも称する場合がある。）に関する。さらに詳しくは、民生用および工業用の表示機器（ディスプレイ）あるいはプリンター

50

\*ロルミネッセンス素子。

(1)  $\mu_e \geq 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ (2)  $\mu_h > \mu_e > \mu_h / 1000$ 

【請求項2】 前記有機発光層が、下記一般式 (1) ~ (3) で表されるスチリル基を有する芳香族化合物の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

※【一般式 (2) 中、 $\text{Ar}^5$  は、炭素数が 6~40 の芳香族基であり、 $\text{Ar}^6$  および  $\text{Ar}^7$  は、それぞれ水素原子または炭素数が 6~40 の芳香族基であり、 $\text{Ar}^5$ 、 $\text{Ar}^6$  および  $\text{Ar}^7$  の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数  $m$  は、1~6 の整数である。】

【化3】

★【請求項3】 請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記スチリル基が、下記一般式 (4) で表されるスチリル基であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化4】

ヘッドの光源等に用いて好適な有機EL素子に関する。

【0002】

40 【従来の技術】従来、電極間に有機発光層を挟持した有機EL素子が、以下に示す理由等から鋭意研究開発されている。

(1) 完全固体素子であるため、取り扱いや製造が容易である。

(2) 自己発光が可能であるため、発光部材を必要としない。

(3) 視認性に優れているため、ディスプレイに好適である。

(4) フルカラー化が容易である。

しかしながら、有機発光層は、有機物であり、陰極から

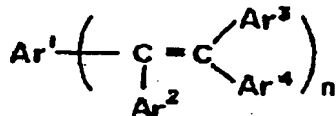
電子を注入することが容易でなく、また、一般に電子を輸送しにくい、劣化しやすく、耐久性に乏しいという問題が見られた。

【0003】そこで、電子等の注入を容易にするため、電極間に、有機発光層とともに、無機半導体薄膜層を備えた有機EL素子が、例えば、特開平2-139893号公報、特開平2-196475号公報、特開平2-196475号公報に開示されている。この公報に開示された有機EL素子は、具体的には、陽極上に、カーボン、ゲルマニウム、シリコン、スズ、シリコンカーバイド、窒化硼素、リン化硼素、窒化ガリウム等の無機半導体材料から構成された無機半導体薄膜層を備え、さらにその上に有機発光層および陰極を形成してある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、開示された有機EL素子において、無機半導体薄膜層を設けたことにより、電子注入が部分的に促進されたものの、発光効率が相対的に低下するという問題が見られた。すなわち、本来、有機発光層の中央付近で電子と正孔とが再結合することにより効率的に発光することが望まれるのに、無機半導体薄膜層を設けたことにより、無機半導体薄膜層付近で再結合して容易に消光したり、あるいは電子移動度が小さいために再結合確率が小さく、正孔が通過しやすいため、有機EL素子の有機発光層における発光輝度が低下するという問題が見られた。もちろん、有機EL素子の駆動電圧を高くすることにより、発光輝度をある程度は高めることができるが、有機EL素子における発熱量が多くなったり、あるいは耐久性が著しく低下するという問題が見られた。なお、電子移動度 $\mu_e > \mu_h$ の物質を利用すれば、この問題は回避できるが、こ

【0005】そこで、本発明の発明者らは上記問題を鋭意検討したところ、有機EL素子に無機化合物からなる\*



(1)

【0009】【一般式(1)中、 $\text{Ar}^1$ は、炭素数が6~40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、および $\text{Ar}^4$ は、それぞれ水素原子または炭素数が6~40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、および $\text{Ar}^4$ の少なくとも一つは芳香族基であり、縮合数 $n$ は、1~6の整数である。】

【0010】

【化6】

\* 電子注入層を設けた場合であっても、有機発光層における電子移動度( $\mu_e$ )と、正孔移動度( $\mu_h$ )との関係を考慮することにより、低電圧(例えば、直流10V)の印加であっても発光輝度を維持、あるいは向上させることができることを見出した。すなわち、本発明は、無機化合物から構成された電子注入層を備えた、駆動電圧が低く、しかも発光輝度が高い有機EL素子を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の有機EL素子によれば、少なくとも陽極層、有機発光層、電子注入層および陰極層を順次に積層した構造を有する有機EL素子において、電子注入層を無機化合物から構成するとともに、有機発光層に、電子移動度( $\mu_e$ )および正孔移動度( $\mu_h$ )について、下記条件(1)および(2)を満足する有機発光材料を含むことを特徴とする。

(1)  $\mu_e \geq 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec.}$

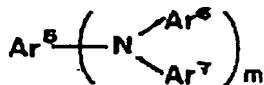
(2)  $\mu_h > \mu_e > \mu_h/1000$

このように構成することにより、有機発光層において電子と、正孔とを効率的に再結合させることができ、低電圧の電圧印加であっても高い発光輝度を得ることができる。なお、有機発光材料における電子移動度( $\mu_e$ )および正孔移動度( $\mu_h$ )は、タイムオブフライト(TOF)法を用いて、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ V/cm} \cdot \text{s}$ の直流電圧を印加した条件で測定することができる。

【0007】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、下記一般式(1)~(3)で表されるスチリル基を有する芳香族化合物の少なくとも一つを含むことが好ましい。このように構成することにより、有機発光層における電子移動度と、正孔移動度との制御がより容易となり、電子と正孔との再結合性を高め、結果として、低電圧の印加であってもより高い発光輝度を得ることができる。

【0008】

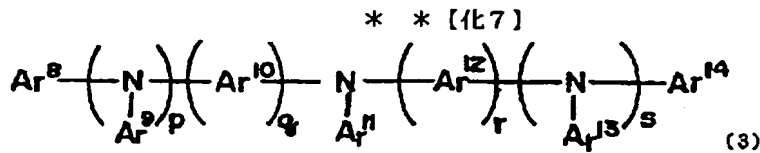
【化5】



(2)

【0011】【一般式(2)中、 $\text{Ar}^1$ は、炭素数が6~40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^6$ および $\text{Ar}^7$ は、それぞれ水素原子または炭素数が6~40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^6$ および $\text{Ar}^7$ の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数 $m$ は、1~6の整数である。】

【0012】



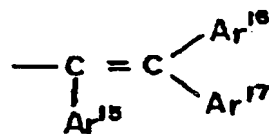
【0013】【一般式(3)中、 $\text{Ar}^8$ および $\text{Ar}^{14}$ は、炭素数が6~40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{13}$ は、それぞれ水素原子または炭素数が6~40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^8 \sim \text{Ar}^{14}$ の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ は、それぞれ0または1である。]

【0014】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、有機発光層に含まれる芳香族化合物のスチリル※

※基が、下記一般式(4)で表されるスチリル基であることが好ましい。このように構成することにより、有機発光層における電子移動度と、正孔移動度との制御がより容易となるばかりか、有機発光層の耐久性をより向上させることができる。

【0015】

【化8】



【0016】【一般式(4)中、 $\text{Ar}^{16}$ 、 $\text{Ar}^{17}$ 、および $\text{Ar}^{18}$ は、それぞれ水素原子または炭素数が6~40の芳香族基である。]

【0017】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、電子注入層における無機化合物が、微結晶または非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。このような構成にすると、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明の実施の形態について具体的に説明する。なお、参照する図面は、この発明が理解できる程度に各構成成分の大きさ、形状および配置関係を概略的に示してあるに過ぎない。したがって、この発明は図示例にのみ限定されるものではない。また、図面では、断面を表すハッチングを省略する場合がある。

【0019】<第1の実施形態>まず、図1を参照して、本発明の有機EL素子における第1の実施形態について説明する。図1は、有機EL素子100の断面図であり、陽極層10、有機発光層12、電子注入層14および陰極層16を、基板上(図示せず。)に順次に積層した構造を有していることを表している。以下、第1の実施形態における特徴的な部分である電子注入層14および有機発光層12について中心に説明する。したがって、その他の構成部分、例えば、陽極層10や陰極層16の構成や製法については簡単に説明するものとし、言及していない部分については、有機EL素子の分野において一般的に公知な構成や製法を採用することができる。

【0020】(1)電子注入層

第1の実施形態において、電子注入層を無機化合物から構成することを特徴とする。このように電子注入層を無

機化合物から構成することにより、陰極からの電子の注入性や耐久性に優れた有機EL素子とすることができ

る。【0021】また、電子注入層を構成する無機化合物として、絶縁体または半導体を使用することが好ましい。電子注入層が絶縁体や半導体で構成されていれば、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。

【0022】具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiO}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$ および $\text{NaO}$ が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{BaS}$ 、および $\text{CaSe}$ が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$ および $\text{NaCl}$ 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ および $\text{BeF}_2$ といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

【0023】また、電子注入層を構成する半導体としては、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Sb}$ および $\text{Zn}$ の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物または酸化窒化物等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げ

られる。

【0024】また、電子注入層を構成する無機化合物が、微結晶または非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子注入層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土壘金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土壘金属のハロゲン化物等が挙げられる。

【0025】（電子親和力）また、第1実施形態における電子注入層の電子親和力を1.8～3.6 eVの範囲内の値とすることが好ましい。電子親和力の値が1.8 eV未満となると、電子注入性が低下し、駆動電圧の上昇、発光効率の低下をまねく傾向があり、一方で、電子親和力の値が3.6 eVを超えると、発光効率の低い錯体が発生しやすくなったり、ブロッキング接合の発生を効率的に抑制することができる。したがって、電子注入層の電子親和力を、1.9～3.0 eVの範囲内の値とすることがより好ましく、2.0～2.5 eVの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0026】また、電子注入層と有機発光層との電子親和力の差を1.2 eV以下の値とすることが好ましく、0.5 eV以下の値とすることがより好ましい。この電子親和力の差が小さいほど、電子注入層から有機発光層への電子注入が容易となり、高速応答可能な有機EL素子とすることができる。

【0027】（エネルギーギャップ）また、第1実施形態における電子注入層のエネルギーギャップ（バンドギャップエネルギー）を2.7 eV以上の値とすることが好ましく、3.0 eV以上の値とすることがより好ましい。このように、エネルギーギャップの値を所定値以上、例えば2.7 eV以上と大きくしておけば、正孔が有機発光層を超えて電子注入層に移動することが少なくなる。したがって、正孔と電子との再結合の効率が向上し、有機EL素子の発光輝度が高まるとともに、電子注入層自体が発光することを回避することができる。

【0028】（電子注入層の構造）次に、無機化合物からなる電子注入層の構造について説明する。かかる電子注入層の構造は特に制限されるものではなく、例えば、一層構造であっても良く、あるいは、二層構造または三層構造であっても良い。また、電子注入層の厚さについても特に制限されるものではないが、例えば0.1 nm～1000 nmの範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、無機化合物からなる電子注入層の厚さが0.1 nm未満となると、電子注入性が低下したり、あるいは機械的強度が低下する場合があるためであり、一方、無機化合物からなる電子注入層の厚さが1000 nmを超えると高抵抗となり、有機EL素子の高速応答が困難となったり、あるいは製膜に長時間を要する場合があるた

めである。したがって、無機化合物からなる電子注入層の厚さを0.5～100 nmの範囲内の値とするのがより好ましく、1～50 nmの範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0029】（電子注入層の形成方法）次に、電子注入層を形成する方法について説明する。電子注入層の形成方法については、均一な厚さを有する薄膜層として形成出来れば特に制限されるものではないが、例えば、蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法を適用することができる。

【0030】（2）有機発光層

（構成材料）有機発光層の構成材料として使用する有機発光材料は、以下の3つの機能を併せ持つことが好ましい。

（a）電荷の注入機能：電界印加時に陽極あるいは正孔注入層から正孔を注入することができる一方、陰極層あるいは電子注入層から電子を注入することができる機能。

（b）輸送機能：注入された正孔および電子を電界の力で移動させる機能。

（c）発光機能：電子と正孔の再結合の場を提供し、これらが発光につなげる機能。

【0031】ただし、上記（a）～（c）の各機能全てを併せもつことは、必ずしも必要ではなく、例えば正孔の注入輸送性が電子の注入輸送性より大きく優れているものの中にも有機発光材料として好適なものがある。したがって、本発明の目的に合致して、有機発光層における電子の移動が促進されて、有機発光層の中央付近で正孔と再結合可能な材料であれば好適に使用することができる。すなわち、本発明においては、有機発光材料における電子移動度を $\mu_e$ とし、正孔移動度を $\mu_h$ としたときに、下記条件（1）および（2）を満足する有機発光材料であれば良い。ただし、第1の実施形態において、複数種の発光材料を使用した場合に、少なくとも一つの有機発光材料が、下記条件（1）および（2）を満足すれば良いが、より好ましくは、全ての有機発光材料が、当該条件を満足することである。

（1） $\mu_e \geq 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

（2） $\mu_h > \mu_e > \mu_h/1000$

【0032】ここで、有機発光材料の電子移動度を、 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上の値と制限するのは、これ未満の値となると、有機EL素子における高速応答が困難となったり、発光輝度が低下する場合があるためである。したがって、有機発光材料の電子移動度を、 $1.1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ の範囲内の値とするのがより好ましく、 $1.2 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

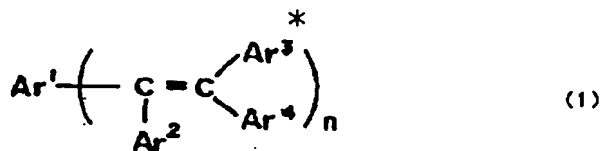
【0033】また、有機発光層における有機発光材料の正孔移動度よりも、電子移動度を小さく制限しているの

は、この逆となると、有機発光層に使用可能な有機発光材料が過度に制限される場合があり、また、発光輝度が低下する場合があるためである。一方、有機発光材料の電子移動度を、正孔移動度の $1/1000$ よりも大きく制限しているのは、電子移動度が過度に小さくなると、有機発光層の中央付近で正孔と再結合することが困難となり、やはり発光輝度が低下する場合があるためである。したがって、有機発光層における有機発光材料の正孔移動度( $\mu_h$ )と電子移動度( $\mu_e$ )とが、 $\mu_h/2 > \mu_e > \mu_h/500$ の関係を満足するのがより好ましく、 $\mu_h/3 > \mu_e > \mu_h/100$ の関係を満足するのがさらに好ましい

\*【0034】また、第1の実施形態において、有機発光層に下記一般式(1)～(3)で表されるスチリル基を有する芳香族環化合物を使用することが好ましい。このようなスチリル基を有する芳香族環化合物を使用することにより、上述した有機発光層における有機発光材料の電子移動度および正孔移動度の条件を容易に満足することができる。なお、芳香族化合物におけるスチリル基としては、上述した一般式(4)で表されるスチリル基が好ましい。

【0035】

【化9】



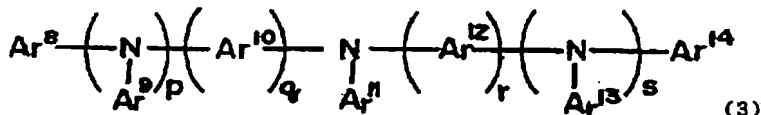
【0036】[一般式(1)中、 $\text{Ar}^1$ は、炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、および $\text{Ar}^4$ は、それぞれ水素原子または炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、および $\text{Ar}^4$ の少なくとも一つは芳香族基であり、縮合数 $n$ は、1～6の整数である。]

【0037】

【化10】



※



【0040】[一般式(3)中、 $\text{Ar}^8$ および $\text{Ar}^{11}$ は、炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{13}$ は、それぞれ水素原子または炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^8 \sim \text{Ar}^{14}$ の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ は、それぞれ0または1である。]

【0041】ここで、炭素数が6～40の芳香族基のうち、好ましい核原子数5～40のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル、フェナンスリル、ビレニル、コロニル、ピフェニル、ターフェニル、ピローリル、フラニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、オキサジアゾリル、ジフェニルアントラニル、インドリル、カルバゾリル、ビリジル、ベンゾキノリル等が挙げられる。また、好ましい核原子数5～40のアリール基としては、フェニレン、ナフチレン、アントラニレン、フェナンスリレン、ビレニレン、コロニレン、ピフェニレン、ターフェニレン、ピローリレン、フラニレン、チオフェニレン、ベンゾチオフェニレン、オキサジ

※【0038】[一般式(2)中、 $\text{Ar}^1$ は、炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^6$ および $\text{Ar}^7$ は、それぞれ水素原子または炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^6$ 、 $\text{Ar}^7$ および $\text{Ar}^8$ の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数 $m$ は、1～6の整数である。]

【0039】

【化11】

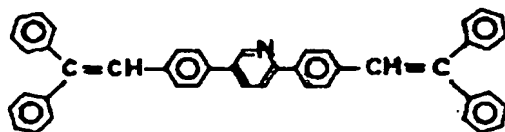
アゾリレン、ジフェニルアントラニレン、インドリレン、カルバゾリレン、ビリジレン、ベンゾキノリレン等が挙げられる。

【0042】なお、炭素数が6～40の芳香族基は、さらに置換基により置換されていても良く、好ましい置換基として、炭素数1～6のアルキル基(エチル基、メチル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -プロピル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1～6のアルコキシ基(エトキシ基、メトキシ基、 $i$ -プロポキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $s$ -ブトキシ基、 $t$ -ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、核原子数5～40のアリール基、核原子数5～40のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数5～40のアリール基を有するエステル基、炭素数1～6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。

(7)

11

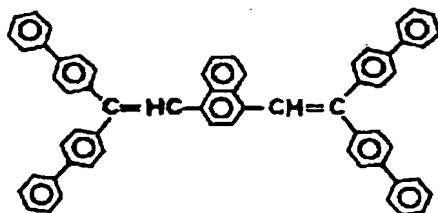
【0043】したがって、一般式(1)で表されるスチ  
 リル基を有する芳香族環化合物としては、具体的に、以  
 下のような芳香族環化合物が挙げられる。 \*



(7)

【0045】

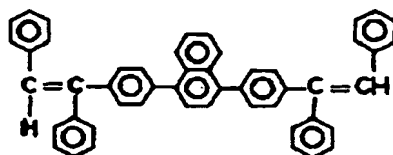
※ ※【化13】



(8)

【0046】

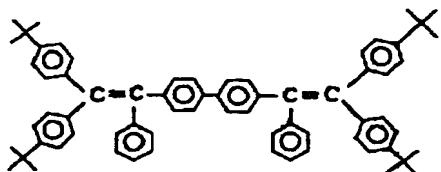
★ ★【化14】



(9)

【0047】

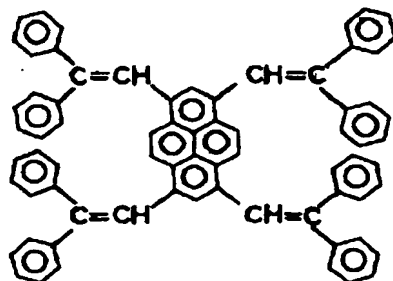
☆ ☆【化15】



(10)

【0048】

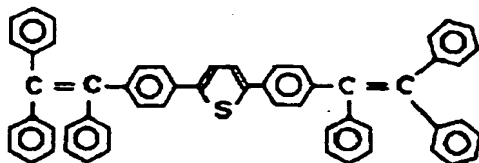
◆ ◆【化16】



(11)

【0049】

\* \*【化17】



(12)

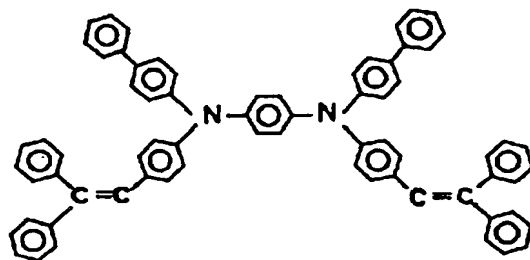
【0050】また、一般式(2)で表されるスチリル基  
 を有する芳香族環化合物としては、具体的に、以下のよ  
 うな芳香族環化合物が挙げられる。

【0051】  
 【化18】



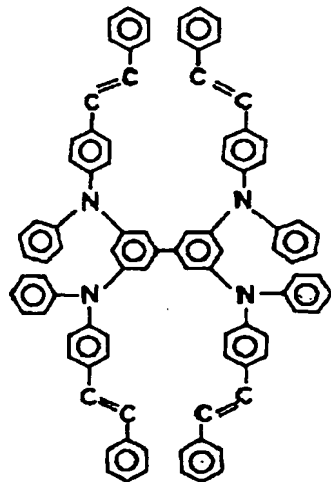
(8)

13



(13)

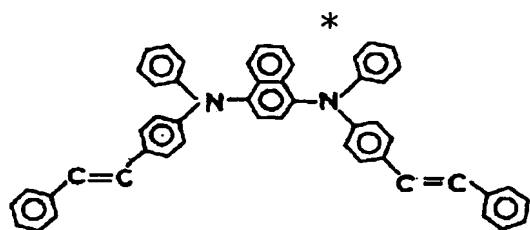
[0052]  
[化19]



(14)

20

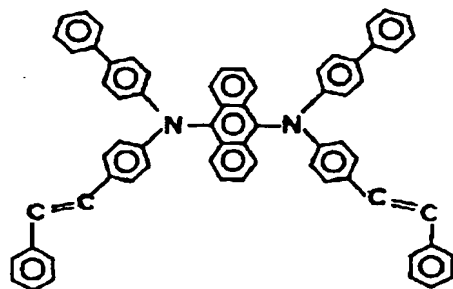
\* [0053]  
10 [化20]



(15)

[0054]

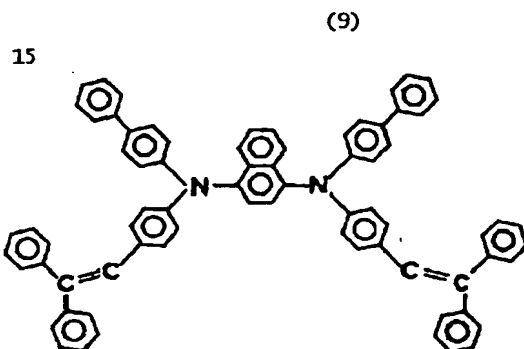
※ ※ [化21]



(16)

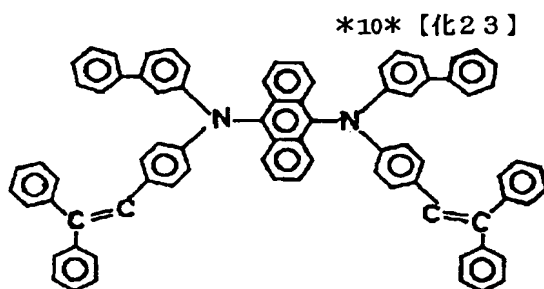
[0055]

[化22]



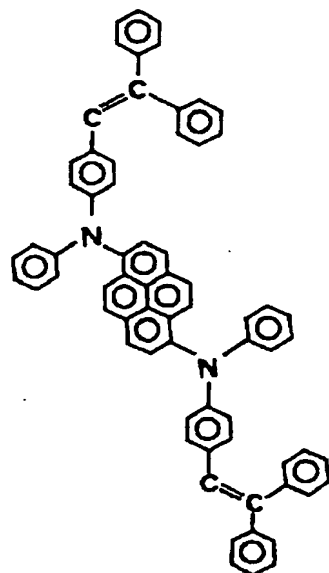
(17)

【0056】



(18)

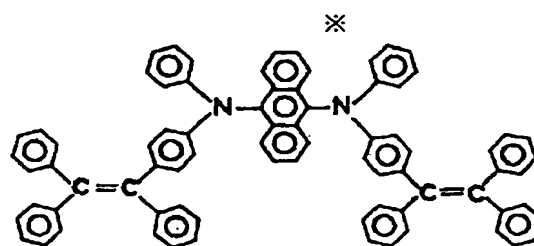
【0057】  
【化24】



(19)

※【0058】  
20 【化25】

30



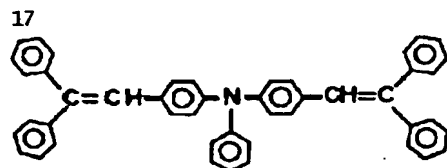
(20)

【0059】また、一般式(3)で表されるスチリル基を有する芳香族環化合物としては、具体的に、以下のよう芳香族環化合物が挙げられる。

【0060】  
【化26】

(10)

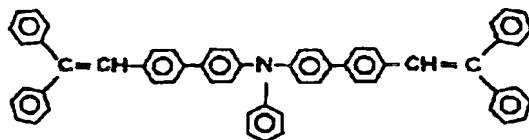
18



(21)

【0061】

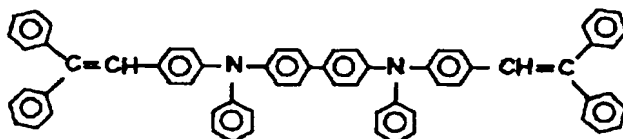
\* \* 【化27】



(22)

【0062】

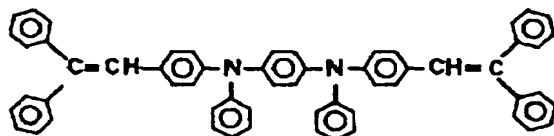
\* \* 【化28】



(23)

【0063】

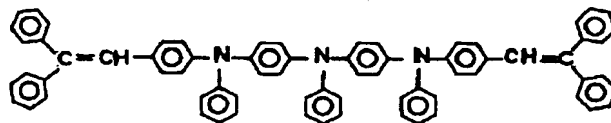
\* \* 【化29】



(24)

【0064】

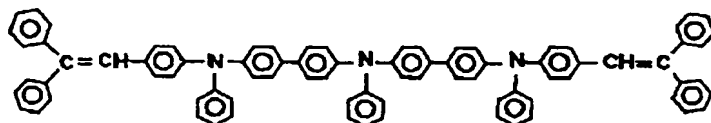
\* \* 【化30】



(25)

【0065】

◆30◆ 【化31】



(26)

【0066】また、有機発光層に、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤や、スチリルベンゼン系化合物、8-キノリノール誘導体を配位子とする金属錯体を併用することも好ましい。また、ジスチリルアリーレン骨格の有機発光材料、例えば4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル)等をホストとし、当該ホストに青色から赤色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいはホストと同様の蛍光色素をドープしたものを併用することも好適である。

【0067】(形成方法)次に、有機発光層を形成する方法について説明する。かかる形成方法は特に制限されるものではないが、例えば、蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法を適用することができる。また、得られる有機EL素子の特性が均一とな

り、また、製造時間が短縮できることから、電子注入層と有機発光層とは同一方法で形成することが好ましく、例えば、電子注入層を蒸着法で製膜する場合には、有機発光層も蒸着法で製膜することが好ましい。

【0068】また、有機発光層は、気相状態の材料化合物から沈着されて形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化されて形成された膜である、分子堆積膜とすることが好ましい。通常、この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは、凝集構造や高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。さらには、樹脂等の結着剤と有機発光材料とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、有機発光層を形成することができる。

【0069】(有機発光層の膜厚)このようにして形成

40

50

された有機発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、5 nm～5 μmの範囲内の値であることが好ましい。この理由は、有機発光層の膜厚が5 nm未満となると、発光輝度や耐久性が低下する場合があります、一方、有機発光層の膜厚が5 μmを超えると、印加電圧の値が高くなる場合があるためである。したがって、有機発光層の膜厚を10 nm～3 μmの範囲内の値とすることがより好ましく、20 nm～1 μmの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

#### 【0070】(3) 電極

(陽極層) 陽極層としては、仕事関数の大きい(例えば、4.0 eV以上)金属、合金、電気電導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、インジウムチンオキサイド(ITO)、インジウム銅、スズ、酸化亜鉛、金、白金、パラジウム等の1種を単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。また、陽極層の厚さも特に制限されるものではないが、10～1000 nmの範囲内の値とするのが好ましく、10～200 nmの範囲内の値とするのがより好ましい。さらに、陽極層に関しては、有機発光層から発射された光を外部に有効に取り出すことが出来るように、実質的に透明、より具体的には、光透過率が10%以上の値であることが好ましい。

【0071】(陰極層) 一方、陰極層には、仕事関数の小さい(例えば、4.0 eV未満)金属、合金、電気電導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、リチウム、ナトリウム、セシウム、銀等の1種を単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。また陰極層の厚さも特に制限されるものではないが、10～1000 nmの範囲内の値とするのが好ましく、10～200 nmの範囲内の値とするのがより好ましい。

#### 【0072】(4) その他

また、図1には示さないが、有機EL素子への水分や酸素の侵入を防止するための封止層を、素子全体を覆うように設けることも好ましい。好ましい封止層の材料としては、テトラフルオロエチレンと、少なくとも1種のモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体；共重合主鎖中に環状構造を有する合フッ素共重合体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体；吸収率1%以上の吸水性物質；吸水率0.1%以下の防湿性物質；In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti, Ni等の金属；MgO, SiO, SiO<sub>2</sub>, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物；MgF<sub>2</sub>, LiF, Al

F<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物；パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロポリエーテル等の液状フッ素化炭素；および当該液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させた組成物等が挙げられる。

【0073】また、封止層の形成にあたっては、真空蒸着法、スピンコート法、スパッタリング法、キャスト法、MBE(分子線エピタキシー)法、クラスターイオンビーム蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法(高周波励起イオンプレーティング法)、反応性スパッタリング法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法等を適宜採用することができる。

【0074】<第2の実施形態>次に、図2を参照して、この発明の第2の実施形態について説明する。図2は、第2の実施形態における有機EL素子102の断面図であり、陽極層10、正孔注入輸送層18、発光域12、電子注入域14および陰極層16を順次に積層した構造を有している。そして、この有機EL素子102は、陽極層10と発光域12との間に、正孔注入輸送層18を挿入してある点を除いては、第1の実施形態の有機EL素子100と同一の構造を有している。したがって、以下の説明は、第2の実施形態における特徴的な部分である正孔注入輸送層18についてのものであり、その他の構成部分、例えば電子注入域14等については、第1の実施形態と同様の構成とすることができる。

【0075】第2の実施形態における正孔注入輸送層18は、正孔注入層と実質的に同じように正孔をスムーズに注入する機能を有しているほか、注入された正孔を効率的に輸送する機能をも有している。したがって、正孔注入輸送層18を設けることにより、正孔の注入および発光域への移動が容易となり、有機EL素子的高速応答が可能となる。

【0076】ここで、正孔注入輸送層18は、有機材料または無機材料で形成されている。好ましい有機材料としては、例えば、フタロシアニン化合物、ジアミン化合物、含ジアミンオリゴマーおよび含チオフェンオリゴマーをあげることができる。また、好ましい無機材料としては、例えば、アモルファスシリコン(α-Si)、α-SiC、マイクロクリスタルシリコン(μC-Si)、μC-SiC、II-VI族化合物、III-V族化合物、非晶質炭素、結晶質炭素およびダイヤモンドをあげることができる。また、正孔輸送層18は、一層構造に限らず、例えば、二層構造または三層構造であっても良く、さらに、正孔輸送層18の厚さについても特に制限されるものではないが、例えば0.5 nm～5 μmの範囲内の値とするのが好ましい。

【0077】なお、図5に、第2の実施形態の変形例を示す。第2の実施形態においては、正孔注入輸送層18が一層であるのに対して、第2の実施形態の変形例で

は、図5に示されるように、正孔注入輸送層18が、正孔輸送層18bと、正孔注入層18aとから構成されている点で異なっている。このように構成すると、正孔の注入効果と輸送効果を分けて担持させることができ、正孔の注入および発光域への移動がより容易となり、有機EL素子102aの高速応答が可能となる。

【0078】<第3の実施形態>次に、図3を参照して、この発明の第3の実施形態について説明する。図3は、第3の実施形態における有機EL素子104の断面図であり、陽極層10、正孔注入輸送層18、発光域12、電子注入域14、第1の界面層20および陰極層16を順次に積層した構造を有している。

【0079】この有機EL素子は、電子注入域14と陰極層16との間に、第1の界面層20を挿入してある点を除いては、第2の実施形態の有機EL素子102と同一の構造を有している。したがって、以下の説明は、第3の実施形態における特徴的な部分である第1の界面層についてのものであり、その他の構成部分については、第1および第2の実施形態と同様の構成あるいは有機EL素子の分野において一般的に公知な構成とすることが

【0080】第3の実施形態における第1の界面層は、電子注入性を高める機能を有している。したがって、第1の界面層を設けることにより、電子の注入および発光域への移動が容易となり、有機EL素子の高速応答が可能となる。ここで、第1の界面層は、電子注入性を有する材料、例えば、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アルカリ金属が含有されたアモルファスまたはアルカリ金属が含有されたマイクロクリスタルを用いることが好ましい。より具体的に、好ましいアルカリ金属化合物としては、例えば、LiF、Li<sub>2</sub>O、LiOおよびLiClがあげられる。また、好ましいアルカリ土類金属化合物としては、例えば、BaO、SrO、MgO、MgF<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub>があげられる。また、第1の界面層は、一層構造に限らず、例えば、二層構造また構造であっても良い。さらに、第1の界面層の厚さについても特に制限されるものではないが、例えば0.1nm～10μmの範囲内の値とするのが好ましい。

【0081】なお、図6に、第3の実施形態の変形例を示す。第3の実施形態においては、正孔注入輸送層18が一層であるのに対して、第3の実施形態の変形例では、図6に示されるように、正孔注入輸送層18が、正孔輸送層18bと、正孔注入層18aとから構成されている点で異なっている。このように構成すると、正孔の注入効果と輸送効果を分けて担持させることができ、正孔の注入および発光域への移動がより容易となり、有機EL素子104aの高速応答が可能となる。

【0082】<第4の実施形態>次に、図4を参照して、この発明の第4の実施形態について説明する。図4は、第4の実施形態における有機EL素子106の断面

図であり、陽極層10、第2の界面層24、正孔注入輸送層18、発光域12、電子注入域14および陰極層16を順次に積層した構造を有している。

【0083】この有機EL素子106は、陽極16と正孔注入輸送層18との間に、第2の界面層24を挿入してある点を除いては、第2の実施形態の有機EL素子102と同一の構造を有する。したがって、以下の説明は、第4の実施形態における特徴的な部分である陽極16と正孔注入輸送層18との間に設けられた第2の界面層24についてのものであり、その他の構成部分については、第1～3の実施形態と同様の構成あるいは有機EL素子の分野において一般的に公知な構成とすることができる。

【0084】第4の実施形態における第2の界面層24は、陽極16からの正孔注入性を高める機能を有している。したがって、第2の界面層を設けることにより、正孔の注入および発光域への移動が容易となり、有機EL素子の高速応答が可能となる。

【0085】ここで、第2の界面層の構成材料としては、ポリアニリン、非晶質炭素またはフタロシアニン類などを用いることができる。また、第2の界面層は、一層構造に限らず、例えば、二層構造また構造であっても良い。さらに、第2の界面層の厚さについても特に制限されるものではないが、例えば0.5nm～5μmの範囲内の値とするのが好ましい。

【0086】<第5の実施形態>次に、図7～9を参照して、本発明の第5の実施形態について説明する。第2の実施形態は、電子注入層等が大面积であっても構成材料の組成比を均一とし、有機EL素子の駆動電圧のばらつきを低下させ、寿命の均一化を図ることができるとともに、省スペースが可能で有機EL素子の製造方法を提供するものである。特に、有機発光層における電子移動度(μ<sub>e</sub>)と正孔移動度(μ<sub>h</sub>)とが、本発明の規定する上述した条件(1)および(2)を満足するためには、二種以上の有機発光材料を均一な組成比で製膜することが好ましいが、第2の実施形態の製造方法によれば、これを容易に達成することができる。

【0087】すなわち、第5の実施形態は、図7および図8に示すような真空蒸着装置201を一例として用い、基板203に対向して配置した複数の蒸着源212A～212Fから、異なる蒸着材料を同時に蒸発させて製膜を行う有機EL素子用薄膜層の蒸着方法であって、基板203に、当該基板203を自転させるための回転軸線213Aを設定し、蒸着源212A～212Fをそれぞれ基板203の回転軸線213Aから離れた位置に配設し、基板203を自転させながら蒸着を行うことを特徴とする。

【0088】ここで、図7および図8に示す真空蒸着装置201は、真空槽210と、この真空槽210内の上部に設置された、基板203を固定するための基板ホル

ダ211と、この基板ホルダ211の下方に対向配置された、蒸着材料を充填するための複数(6個)の蒸着源212A~212Fとを含んで構成されている。この真空槽210は、排気手段(図示せず。)により、内部を所定の減圧状態に維持できるようになっている。なお、蒸着源の数は、図面上6つ示されているが、これに限定されるものではなく、5つ以下であってもよく、あるいは7つ以上であってもよい。

【0089】また、基板ホルダ211は、基板203の周縁部を支持する保持部212を備え、真空槽210内で、基板203を水平に保持するように構成されている。この基板ホルダ211の上面の中央部分には、基板203を回転(自転)させるための回転軸部213が垂直方向に立設されている。この回転軸部213には、回転駆動手段であるモータ214が接続され、モータ214の回転動作により、基板ホルダ211に保持された基板203が、当該基板ホルダ211とともに回転軸部213を回転中心として自転するようになっている。すなわち、基板203の中心には、回転軸部213による回転軸線213Aが垂直方向に設定されている。

【0090】次に、このように構成された真空蒸着装置201を用いて、二種類の有機発光材料(ホスト材料とドーバント材料)から、有機発光層12を基板203上に製膜する方法について、具体的に説明する。まず、図7に示すような平面正方形の基板203を用意し、この基板203を基板ホルダ211の保持部212に係止して水平な状態とする。この点、図7に示す基板203が水平状態に保持されているのは、このことを示している。

【0091】ここで、電子注入層14を製膜するにあたり、仮想円221上で、隣接する二つの蒸着源212Bおよび212Cに、ホスト材料とドーバント材料とをそれぞれ充填した後、排気手段により、真空槽210内を所定の真空度、例えば $1.0 \times 10^{-4}$  Torrになるまで減圧する。

【0092】次いで、蒸着源212Bおよび212Cを加熱して、各蒸着源212Bおよび212Cからそれぞれホスト材料とドーバント材料とを同時に蒸発させるとともに、モータ214を回転駆動させて、基板203を回転軸線213Aに沿って所定速度、例えば1~100 rpmで回転させる。このようにして、基板203を自転させながらホスト材料とドーバント材料とを共蒸着して有機発光層12を製膜する。このとき、図8に示すように、蒸着源212Bおよび212Cは、基板203の回転軸線213Aから、水平方向に所定距離Mだけ離れた位置に設けられているので、基板203の回転により、ホスト材料やドーバント材料等の蒸着材料における基板203への入射角度を規則的に変化させることができる。したがって、蒸着材料を基板203に対して一様に付着させることができ、電子注入層14の膜面内で、

蒸着材料の組成比が均一、例えば、濃度ムラが $\pm 10\%$ (モル換算)である薄膜層を確実に製膜することができる。また、このように蒸着を実施することにより、基板203を公転させなくてもよいので、そのスペースや設備が不要になり、最小限のスペースで経済的に製膜を行うことができる。なお、基板を公転させるとは、基板以外に存在する回転軸の周りを回転させることをいい、自転させる場合よりも広い空間が必要となる。

【0093】また、第2の実施形態の製造方法を実施するにあたり、基板203の形状は特に限定されないが、例えば、図7に示すように、基板203が短形平板状である場合、この基板203の回転軸線213Aを中心とする仮想円221の円周上に沿って複数の蒸着源212A~212Fを配設し、仮想円221の半径をM、基板203の一辺の長さをLとしたときに、 $M > (1/2) \times L$ を満足することが望ましい。なお、基板203の辺の長さがそれぞれ同一でなく、異なる場合には、最も長い辺の長さをLとする。このように構成することにより、複数の蒸着源212A~212Fから、基板203に対する蒸着材料の入射角度を互いに同一にできるの  
20 で、蒸着材料の組成比をより容易に制御することができる。また、このように構成することにより、蒸着材料が、基板203に対して一定の入射角度を以て蒸発されるため、垂直に入射することがなくなり、膜面内における組成比の均一性を一層向上させることができる。

【0094】また、第5の実施形態の製造方法を実施するにあたり、図7に示すように、複数の蒸着源212A~212Fを、基板203の回転軸線213Aを中心とする仮想円221の円周上に配設し、複数の蒸着源212A~212Fの配設数(個数)をnとしたときに、各蒸着源212A~212Fを、仮想円221の中心から $360^\circ / n$ の角度で配設することが好ましい。例えば、蒸着源212を6個配設する場合には、仮想円221の中心から $60^\circ$ の角度で配設することが好適である。このように配置すると、基板203の各部分に対して、複数の蒸着材料を順次重ねるように製膜できるので、膜の厚さ方向において、組成比が規則的に異なる薄膜層を容易に製膜することができる。

【0095】次に、第5の実施形態の製造方法により製膜した薄膜層の均一性についてより詳細に説明する。一例として、ホスト材料としてAlqを用い、ドーバント材料としてCsを用い、図9に示す基板203を5 rpmで回転させながら、厚さ約1000オングストローム(設定値)の薄膜層を以下の条件で同時蒸着した。

Alqの蒸着速度: 0.1~0.3 nm/s

Csの蒸着速度: 0.1~0.3 nm/s

Alq/Csの膜厚: 1000オングストローム(設定値)

【0096】次いで、図9に示すガラス基板203上の測定点(4A~4M)における得られた薄膜層の膜厚

を、触針式膜厚計を用いて測定するとともに、Cs/AI (Alq中のAl) 組成比(原子比)をX線光電子分光装置(XPS)を用いて測定した。なお、図9に示すガラス基板203上の測定点(4A~4M)は、基板203の表面を、予め16等分して、一辺の長さPが50\*

\*mmの正方形の区画を設定し、これらの区画における任意の角部(13箇所)としたものである。得られた結果を表1に示す。

【0097】

【表1】

測定点	膜厚 (Å)	Cs/AI
4A	1053	1.0
4B	1035	1.0
4C	1047	1.0
4D	1088	1.1
4E	1091	1.0
4F	1093	1.1
4G	1082	1.1
4H	1075	1.0
4I	1082	1.1
4J	1065	1.1
4K	1010	1.0
4L	1008	1.0
4M	1025	1.0

【0098】一方、203を回転させない場合は、第2の実施形態の製造方法と同様に、厚さ約1000オングストローム(設定値)の薄膜層を形成した。なお、蒸着条件については、上述したとおりである。次いで、得られた薄膜層の測定点(4A~4M)におけるの膜厚および

※Cs/AIの組成比(原子比)を測定し、結果を表2に示す。

【0099】

【表2】

測定点	膜厚 (Å)	Cs/AI
4A	895	0.6
4B	941	1.1
4C	884	1.1
4D	911	0.7
4E	922	1.1
4F	1022	0.8
4G	919	1.2
4H	1015	1.3
4I	1067	0.7
4J	908	1.2
4K	895	0.5
4L	920	1.0
4M	950	1.1

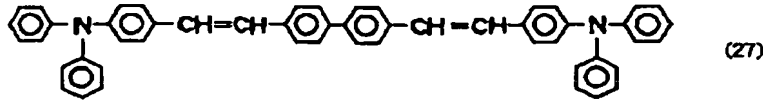
【0100】これらの結果から明らかなように、第2の実施形態の製造方法を用いた場合、基板203上の測定点(4A~4M)にて、膜厚が1008~1093オングストロームの範囲内という極めて均一な厚さで、かつ、Cs/Alの組成比(原子比)が1.0~1.10の範囲内という極めて均一な組成比である薄膜層が得られたことが確認された。一方、第5の実施形態と異なる製造方法を用いた場合、基板203上の測定点(4A~4M)にて、膜厚が884~1067オングストロームの範囲内の値であり、Cs/Alの組成比が0.6~1.3の範囲内の値であることが確認された。

【0101】

【実施例】[実施例1] 次に、図2および図7、図8を参照しながら、実施例1の有機EL素子102の構成について詳細に説明する。

【0102】(1) 有機EL素子の製造準備

実施例1の有機EL素子100を製造するにあたっては、まず、厚さ1.1mm、縦25mm、横75mmの透明なガラス基板22上に、陽極層10としてインジウムスズオキサイド(ITO)からなる厚さ75nmの透\*20



【0105】(2) 有機EL素子の製造

次いで、真空槽210内を、 $1 \times 10^{-6}$  Torr以下の真空度になるまで減圧した後、基板30の陽極層10上に、正孔注入輸送層18、有機発光層12、電子注入層14および陰極層16をこの順で順次積層して有機EL素子100を得た。なお、このとき、正孔注入輸送層18の形成から陰極層16の形成までの間は、一度も真空状態を破ることなく有機EL素子100を作製した。

【0106】より具体的には、蒸着源212Aから、正孔注入層材料としての銅フタロシアニンを蒸発させて、以下の条件で陽極層10上に正孔注入輸送層18を形成した。

銅フタロシアニンの蒸着速度: 0.2 nm/s

銅フタロシアニンの膜厚: 20 nm

【0107】次いで、蒸着源212Bおよび蒸着源212Cから、以下に示す条件で、それぞれEM-1およびDPAVB iを同時に蒸発させて、正孔注入層18上に電子有機発光層12を形成した。

EM-1の蒸着速度: 0.5 nm/s

DPAVB iの蒸着速度: 0.1 nm/s

EM-1/DPAVB iの膜厚: 60 nm

【0108】なお、同時蒸着するにあたり、実施形態6に示す方法にしたがった。すなわち、蒸着源212Bおよび212Cは、基板30(基板203)の回転軸線213Aから、水平方向に30mmずれた位置にそれぞれ設けられており、その状態で加熱して、各蒸着源212

\* 明電極膜を形成した。以下、このガラス基板10と陽極層10とを併せて基板30(図7では、基板203)とする。続いて、この基板30をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、さらに、 $N_2$ (窒素ガス)雰囲気中で乾燥させた後、UV(紫外線)およびオゾンを用いて10分間洗浄した。

【0103】次いで、基板30を、図8に示すように、真空蒸着装置201における真空槽210の基板ホルダ211に装着するとともに、正孔注入輸送層18を構成する銅フタロシアニンを蒸着源212Aに、有機発光層12の一部を構成する式(8)で表される芳香族化合物(EM-1)を蒸着源212Bに、同様に有機発光層12の一部を構成する式(27)で表される芳香族化合物(DPAVB i)を蒸着源212Cに、電子注入層14を構成する無機化合物( $Li_2O$ )を蒸着源212Dに、陰極層16を構成する金属(Al)を蒸着源212Eにそれぞれ充填した。

【0104】

【化32】

Bおよび212CからそれぞれEM-1およびDPAVB iを同時に蒸発させるとともに、モータ214を回転駆動させて、基板203を回転軸線213Aに沿って5 rpmで自転させながら有機発光層12を製膜した。

【0109】次いで、蒸着源212Dから、以下に示す条件で、アルカリ金属酸化物である $Li_2O$ を蒸発させて、有機発光層12上に、無機化合物からなる電子注入層14を形成した。

$Li_2O$ の蒸着速度: 0.2 nm/s

$Li_2O$ の膜厚: 5 nm

【0110】最後に、蒸着源212Eから、以下の条件でAlを蒸発させて、電子注入層14上に陰極層16を形成し、有機EL素子102とした。

Alの蒸着速度: 1 nm/s

Alの膜厚: 200 nm

【0111】(3) 有機EL素子の評価

得られた有機EL素子102における陰極層16をマイナス(-)電極、陽極層10をプラス(+)電極として、両電極間に10Vの直流電圧を印加した。このときの発光輝度は $180 \text{ cd/cm}^2$ であり、発光色は青色であることを確認した。また、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ V/cm} \cdot \text{s}$ の電圧を印加したときの、有機発光層12における有機発光材料(EM-1)の電子移動度( $\mu_e$ )と、正孔移動度( $\mu_h$ )とを、タイムオブフライト(TOF)法を用いてそれぞれ測定し、上述した(1)および(2)の条件を満足することを確認した。



【0112】

\* \* 【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
発光材料	EM-1 /DPAVB1	EM-2 /DPAVB1	EM-3 /DPAVB1	EM-4 /DPAVB1
電子移動度 ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	$8.7 \times 10^{-7}$	$4.6 \times 10^{-6}$	$2.4 \times 10^{-5}$	$6.5 \times 10^{-5}$
正孔移動度 ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	$2.1 \times 10^{-7}$	$1.6 \times 10^{-7}$	$1.3 \times 10^{-7}$	$9.8 \times 10^{-8}$
電子注入層	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{O}$
発光輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	180	240	230	90

【0113】【実施例2】次に、この発明の実施例2について説明する。実施例2の有機EL素子の構造は、実施例1の有機EL素子102の構造と同様であり、実施例1と同様に製造した。ただし、実施例2においては、実施例1のEM-1の代わりに、式(17)で表されるEM-2を用いた。そして、得られた有機EL素子102に、実施例1と同様に10Vの直流電圧を印加した。その結果、青色の発光が観察され、その際の発光輝度は $240 \text{ cd}/\text{m}^2$ であった。また、実施例1と同様にして、有機発光層12における有機発光材料(EM-2)の電子移動度( $\mu_e$ )と、正孔移動度( $\mu_h$ )とをそれぞれ測定し、実施例2においても上述した(1)および(2)の条件を満足することを確認した。

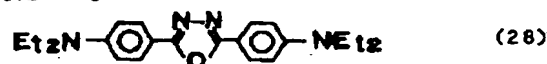
【0114】【実施例3】次に、この発明の実施例3について説明する。実施例3の有機EL素子の構造は、実施例1の有機EL素子102の構造と同様であり、実施例1と同様に製造した。ただし、実施例3においては、実施例1のEM-1の代わりに、式(23)で表されるEM-3を用いた。そして、得られた有機EL素子102に、実施例1と同様に10Vの直流電圧を印加した。その結果、青色の発光が観察され、その際の発光輝度は $240 \text{ cd}/\text{m}^2$ であった。また、実施例1と同様にして、有機発光層12における有機発光材料(EM-3)の電子移動度( $\mu_e$ )と、正孔移動度( $\mu_h$ )とをそれぞれ測定し、実施例3においても上述した(1)および(2)の条件を満足することを確認した。

【0115】【比較例1】次に、比較例1について説明する。比較例1の有機EL素子の構造は、実施例1の有機EL素子102の構造と同様であり、実施例1と同様に製造した。ただし、比較例3においては、実施例1の

EM-1の代わりに、下記式(34)で表されるEM-4を用いた。そして、得られた有機EL素子102に、実施例1と同様に10Vの直流電圧を印加した。その結果、青色の発光が観察されたが、その際の発光輝度は $90 \text{ cd}/\text{m}^2$ であった。また、実施例1と同様にして、有機発光層12における有機発光材料(EM-4)およびDPAVB1の電子移動度( $\mu_e$ )と、正孔移動度( $\mu_h$ )とをそれぞれ測定し、比較例1においては、上述した(1)および(2)の条件を満足しないことを確認した。

【0116】

【化33】



【0117】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、無機化合物から構成された電子注入層を備えた場合であっても、電子と正孔とが有機発光層において有効に再結合することができるようになり、駆動電圧が低くとも、高い発光輝度が得られる有機EL素子を提供することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施形態における有機EL素子の断面図である。

【図2】第2の実施形態における有機EL素子の断面図である。

【図3】第3の実施形態における有機EL素子の断面図である。

【図4】第4の実施形態における有機EL素子の断面図

である。

【図5】第2の実施形態の変形例における有機EL素子の断面図である。

【図6】第3の実施形態の変形例における有機EL素子の断面図である。

【図7】第5の実施形態における真空蒸着装置の斜視図である。

【図8】第5の実施形態における真空蒸着装置の断面図である。

【図9】基板における測定点の説明に供する図である。

【符号の説明】

- 10 陽極層
- 12 発光域
- 14 電子注入域
- 16 陰極層

\* 18 正孔注入輸送層

20 透光性基板（ガラス基板）

30 基板

100、102、104 有機EL素子

201 真空蒸着装置

203 基板

210 真空槽

211 基板ホルダ

212 保持部

10 212A～212F 蒸着源

213 回転軸部

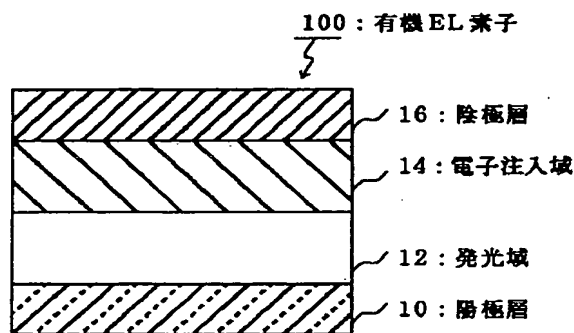
213A 回転軸線

214 モータ

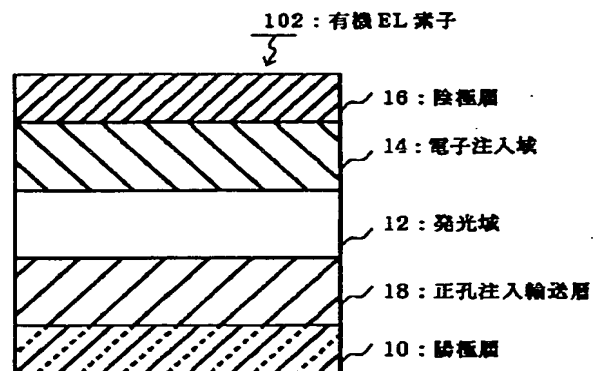
221 仮想円

\*

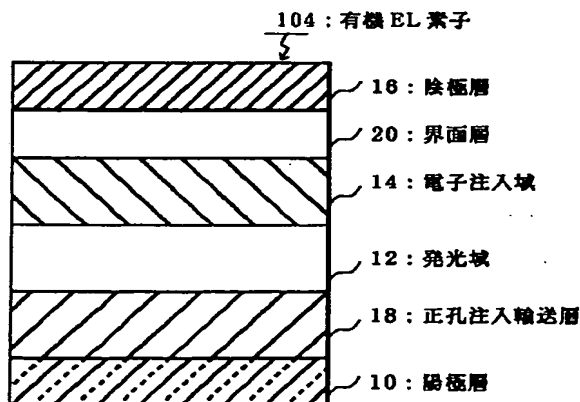
【図1】



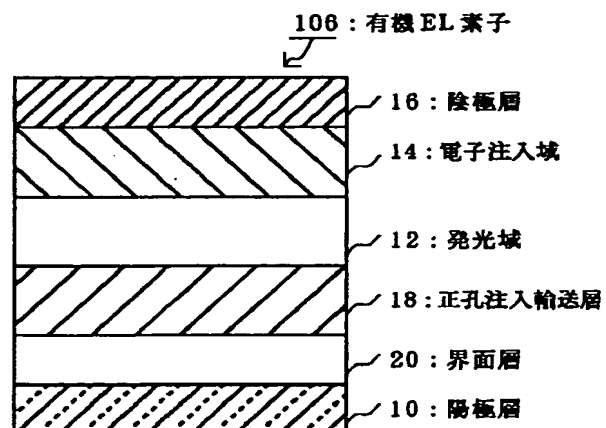
【図2】



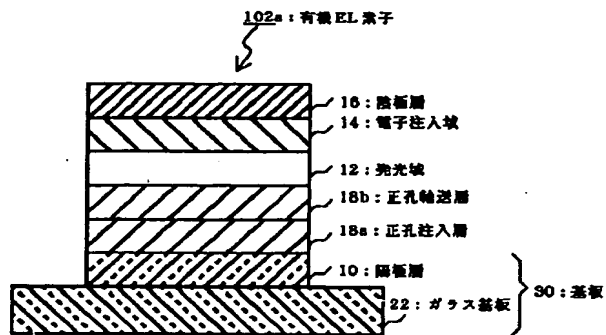
【図3】



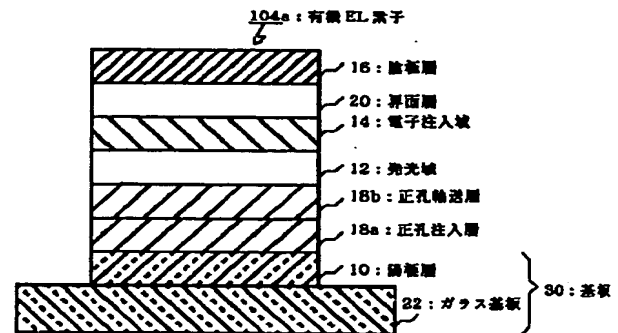
【図4】



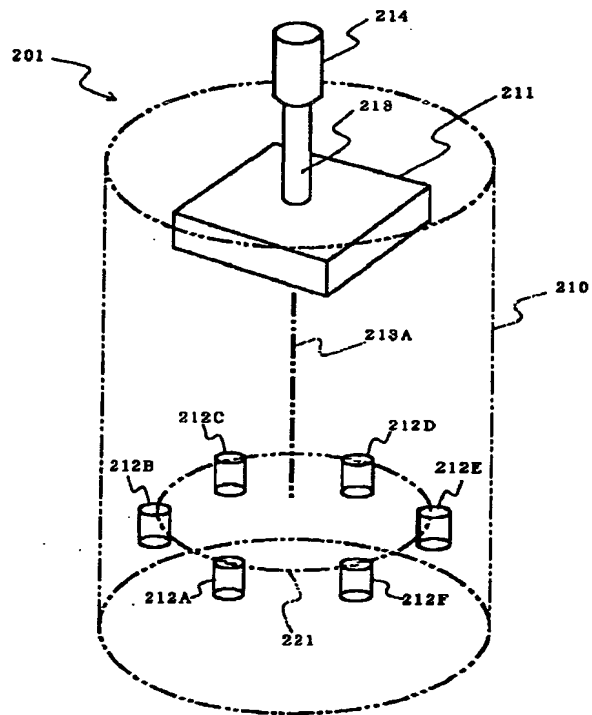
【図5】



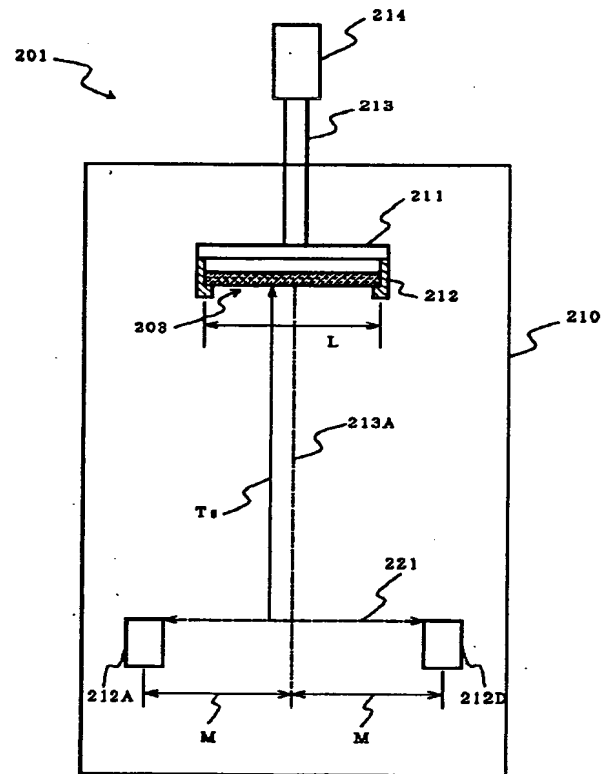
【図6】



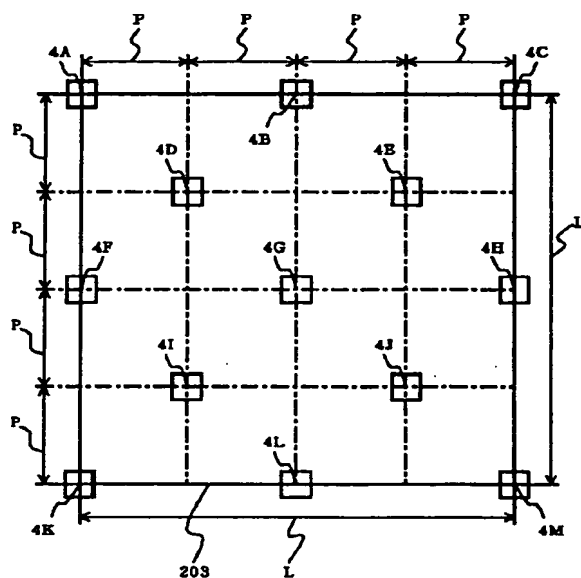
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 2 3 C 28/00

C 2 3 C 28/00

A

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

A

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

A

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB06 AB12 AB13 BB01

CA01 CB01 DA00 DB03 EB00

FA01 FA03

4K044 AA12 AB10 BA01 BA10 BA11

BA12 BA21 BB02 BC02 CA11

CA13